

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 79104020.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 D 249/08**  
**A 01 N 43/64**

(22) Anmeldetag: 18.10.79

(30) Priorität: 23.10.78 DE 2846127

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
30.04.80 Patentblatt 80/9

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

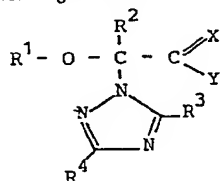
(72) Erfinder: Stubenrauch, Gerd, Dr.  
Rubensstrasse 36  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.  
Sachsenstrasse 3  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.  
Berliner Platz 7  
D-6703 Limburgerhof(DE)

(54) Neue 1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung, Fungizide, Verfahren zur Herstellung von Fungiziden und Verfahren zur Bekämpfung von Fungi.

(57) Beschrieben werden neue 1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindungen der allgemeinen Formel



Verbindungen als Wirkstoffe enthalten und Verfahren zur Bekämpfung von Fungi mit diesen Verbindungen.

worin R<sup>1</sup> einen gegebenenfalls substituierten Aryloder Heteroarylrest,

R<sup>2</sup>

06Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylrest,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro oder einen Niedrigalkylrest,

X Sauerstoff oder Schwefel und

Y OR<sup>5</sup>, SR<sup>6</sup> oder N  $\begin{smallmatrix} R^7 \\ \diagup \\ R^8 \end{smallmatrix}$  darstellen, worin R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben,

mit guter fungizider Wirkung, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, Fungizide, welche diese

BEZEICHNUNG GEÄNDERT  
siehe Titelseite

BASF Aktiengesellschaft

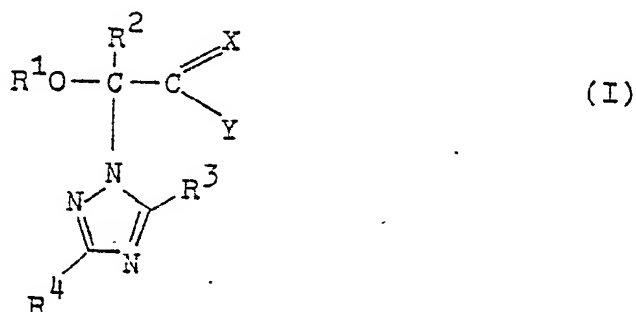
O.Z. 0050/033475

1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindungen, ihre Herstellung und  
Verwendung als Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1,2,4-Triazolderi-  
vate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung  
als Fungizide.

Es ist bekannt, daß der 2-(1',2',4'-Triazol-1'-yl)-2-phe-  
nylessigsäure-t-butylester fungizide Wirksamkeit hat  
(DE-OS 26 38 470). Seine Wirkung insbesondere gegenüber  
Mehltau- und Rostpilzen ist jedoch unzureichend. Daher ist  
er in der Praxis für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel  
zur Bekämpfung von Schadpilzen wenig geeignet.

Es wurden nun neue Verbindungen mit einer besseren fungi-  
ziden Wirkung gefunden. Gegenstand der Erfindung sind neue  
1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindungen der allgemeinen Formel I



- in welcher
- $R^1$  einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest,
- $R^2$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylrest,
- 5  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro oder einen Niedrigalkylrest,
- X Sauerstoff oder Schwefel und
- 10 Y  $OR^5$ ,  $SR^6$  oder  $N \begin{array}{l} \nearrow R^7 \\ \searrow R^8 \end{array}$  darstellen, worin
- $R^5$  eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkenyl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylgruppe, eine Trialkylsilylgruppe oder eine
- 15  $R^6$  substituierte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe,
- $R^7$  eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder eine Heteroarylalkylgruppe,
- 20  $R^8$  Wasserstoff oder die für  $R^6$  stehenden Gruppen,
- $R^9$  eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe oder einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkoxy- oder Alkylthio- rest, eine Cyano- oder Cyanoalkylgruppe oder
- 25  $NR^9R^{10}$ , worin  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest stehen, und  $R^7$  und  $R^8$  zusammen mit dem benachbarten Stickstoff auch ein gegebenenfalls substituiertes Ringsystem, das eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten und zusätzlich durch ein oder mehrere Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel unterbrochen sein kann,
- 30
- 35

bedeuten sowie deren für Pflanzen verträgliche Salze und Metallkomplexe.

In der Formel I steht  $R^1$  vorzugsweise für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere für einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder für einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2 Heteroatomen im Ring, die gleich oder verschieden sein können und vorzugsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel sind, wie beispielsweise in einem Pyridyl-, Pyrazolyl- oder Pyrimidinylrest.

Als bevorzugte Substituenten des Aryl- oder Heteroarylrestes seien genannt: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom; Nitro; ein geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 14, ein verzweigter oder cyclischer Alkylrest mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen; ein Alkoxy- oder Alkylthioest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, ein Halogenalkyl-, Halogenalkoxy-, Halogenalkylthio- oder Halogenalkylsulfonylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor; eine Formyl-, Cyano- oder Thiocyanatogruppe; ein Alkoxycarbonyl-, Dialkylketo-, Alkylcarbonyl-, Alkyl- und Dialkylcarbamoyl-, Acylamino- oder ein Alkylaminosulfonylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise ein Methoxycarbonyl-, Acetonyl-, Propionyl-, N,N-Dimethylcarbamoyl- oder ein Butyrylaminorest; ein Alkoxyalkyl- oder Alkylthioalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen beispielsweise ein Ethoxypropyl- oder ein Methylmercaptomethylrest; ein gegebenenfalls substituierter Phenyl- oder Phenylcarbonylrest mit 6 bis 11 Kohlenstoffatomen; ein gegebenenfalls insbesondere in der 4-Stellung substituierter Aryloxy-, Arylalkyloxy- oder Arylazorest, beispielsweise ein 4-(4'-Chlorphenoxy)-, 4-(2',4'-Dichlorphenoxy)-, 4-(4'-Trifluormethylphenoxy)-Rest oder ein 4-(4'-Chlorphe-

nylazo)- oder 4-(3'-Fluorphenylazo)-Rest; ein gegebenenfalls substituierter Arylthio-, Arylsulfinyl- oder Arylsulfonylrest; ein gegebenenfalls substituierter Arylalkylrest, insbesondere ein unsubstituierter oder substituierter Benzylrest; ein geradkettiger Alkenylrest mit 2 bis 6 oder ein verzweigter Alkenylrest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen; ein geradkettiger Alkynylrest mit 2 bis 4 oder ein verzweigter Alkynylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; ankondensierte Ringe, insbesondere aus den Klassen der Aromaten und Heterocyclen, beispielsweise ankondensierte gegebenenfalls substituierte Benzo-, Benzofuro- oder Pyridinreste.

$R^2$  steht bevorzugt für Wasserstoff, für einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 oder für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, für einen Cycloalkylrest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring, für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Arylalkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

$R^5$  steht vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkynylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder für einen Cycloalkenylrest mit 3 bis 10 Ringkohlenstoffatomen, der jeweils gegebenenfalls substituiert sein kann, für einen unverzweigten substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, für einen verzweigten substituierten Alkylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder für einen cyclischen substituierten Alkylrest mit 3 bis 10 Ringkohlenstoffatomen. Als Beispiele für  $R^5$  seien genannt: 1-Methyl-1-cyclopentyl-, 1-Methyl-1-cyclohexyl-, 1-Ethyl-1-cyclohexyl-, Chlor-tert-butyl, 1,1-Dichlor-2-methyl-2-propyl, 1,3-Dichlor-2-methyl-2-propyl, 2-Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 1-Chlor-2-prop-

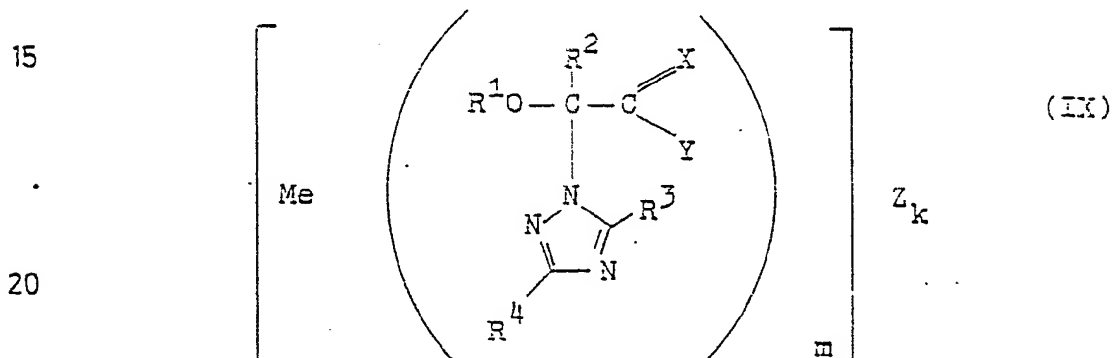
- yl, 2-Chlorbutyl, 2-Chlor-2-methyl-3-propyl, 2-Fluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 1-Fluor-2-propyl, 2-Fluorbutyl, 2-Fluor-2-methyl-3-propyl, 2-Bromethyl, 3-Brompropyl, 4-Chlorbutyl, 2-Chlorcyclohexyl, 1,1,1-Trifluorisopropyl,
- 5 Hexafluor-2-methyl-isopropyl, Hexafluorisopropyl, Hexachlorisopropyl, 1,2-Dibromallyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1-Chlorbutin-2-yl-4, 3-Chlorbutin-1-yl-4, 1-Chlor-buten-2-yl-4, 2,2,2-Trichlorethyl, 1-Chlorpentin-2-yl-4, 2,2,2-Tribromethyl, 3,4,4-Trichlorbuten-3-yl-2, 1-Brom-2-propyl, 1,3-Dibrom-2-propyl, 3-Chlorbuten-1-yl-4, Allyl, Propargyl, Crotyl, Butin-2-yl-1, Methallyl, Buten-1-yl-3, Butin-1-yl-3, Buten-1-yl-4, Butin-1-yl-4, 2-Methyl-buten-1-yl-3, 2-Methylbuten-2-yl-1, 2-Methyl-buten-2-yl-4, 3-Methyl-buten-1-yl-3, 3-Methyl-butin-1-yl-3, 2-Methylbuten-1-yl-4, 2-Ethyl-hexen-2-yl-1, Hexen-5-yl-1, Undecen-10-yl-1, 1-Ethinyloxylohexyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, 3-Methoxypropyl, Methoxyisopropyl, 3-Methoxybutyl, 1-Methoxy-butyl-2, Ethoxy-tert-butyl, Methoxy-tert-butyl, Cyclohexyloxy-tert-butyl, 2-Methoxy-butyl, 4-Methoxy-butyl, 3-Methyl-mercapto-ethyl,
- 20 3-Ethylmercapto-ethyl, 3-Methyl-mercapto-propyl, 3-Methyl-mercaptobutyl, 1-Methylmercapto-butyl-2, Methylmercapto-tert-butyl, 2-Methylmercaptobutyl, 4-Methylmercaptobutyl, 2-n-Butoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxy-2-propyl, 2-Methyl-butanon-3-yl-2, 2-Methyl-pentanon-4-yl-2, 3-Butanon-1-yl, 3-Butanon-2-yl, 2-Propanon-1-yl, 2-Pentanon-1-yl, N,N-Dimethylaminoethyl.
- 25

In den bevorzugten Bedeutungen von  $R^5$  gehören auch die gegebenenfalls Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Aryl- bzw. Heteroarylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil. Für die bevorzugten Substituenten und die Beschaffenheit des Aryl- bzw. Heteroarylteiles gelten die oben für  $R^1$  gemachten Angaben.

$R^6$  steht vorzugsweise für einen unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkenyl- oder Alkinylrest mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen oder für einen cyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 10 Ringkohlenstoffatomen, der jeweils gegebenenfalls substituiert sein kann. Als Beispiele für  $R^6$  seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Cyclopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Cyclobutyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, tert-Amyl, Neopentyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-butyl, 3-Methyl-2-butyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2,3-Dimethylbutyl, 2-Methyl-1-pentyl, 2-Hexyl, 3-Methyl-2-pentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 4,4-Dimethylbutyl, Cyclohexyl, Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Octyl, 2-Octyl, 3-Octyl, 4-Octyl, 5-Octyl, 5-Ethyl-2-heptyl, 2,6-Dimethyl-4-heptyl, 7-Ethyl-2-methyl-4-nonyl, 2,4-Dimethyl-3-pentyl, 3-Methyl-2-heptyl, 5-Ethyl-2-nonyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 6-Ethyl-3-decyl, 6-Ethyl-3-octyl, 2-Methyl-2-pentyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 2-Methyl-2-hexyl, 3-Ethyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-hexyl, 2,3-Dimethyl-pentyl-3, 2,4-Dimethyl-2-pentyl, 2,2,3-Trimethyl-3-butyl, 2-Methyl-2-heptyl, 4-Methyl-4-heptyl, 2,4-Dimethyl-2-octyl, sowie die für  $R^5$  genannten Reste.

Zu den bevorzugten Bedeutungen von  $R^6$  gehören auch die gegebenenfalls substituierten Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Aryl- bzw. Heteroarylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil. Für die bevorzugten Substituenten und die Beschaffenheit des Aryl- bzw. Heteroarylteiles gelten die oben für  $R^1$  gemachten Angaben.

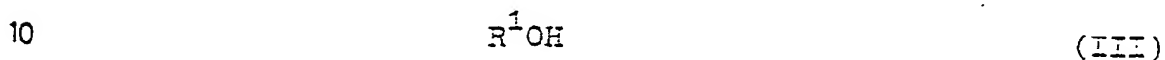
- Wenn  $R^7$  und  $R^8$  zusammen mit dem benachbarten Stickstoff für ein gegebenenfalls substituiertes Ringsystem stehen, dann bedeuten sie vorzugsweise einen 5- bis 7-gliedrigen Heterocyclus, der eine oder mehrere Doppelbindungen enthält sowie gegebenenfalls weitere Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel. Solche Heterocyclen sind beispielsweise Imidazolyl-, 1,2,4-Triazolyl- oder Piperiden-3-yl-1-reste.
- Als pflanzenverträgliche Salze seien beispielsweise die Hydrochloride, -bromide, -sulfate, -nitrate, -phosphate, -oxalate oder -dodecylbenzolsulfonate genannt. Metallkomplexe sind Verbindungen der Formel IX



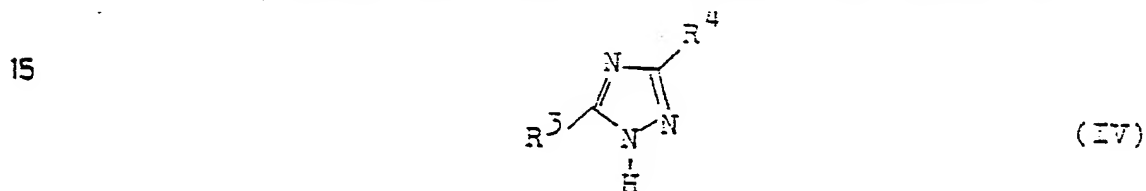
- in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $X$  und  $Y$  die oben angegebene Bedeutung haben und  $Me$  ein Metallkation, z.B. von Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel bedeutet,  $Z$  für das Anion einer anorganischen Säure steht, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure, und  $k$  und  $m$  1, 2, 3 oder 4 bedeuten.
- Gegenstand der Erfindung ist weiter ein Verfahren zur Herstellung der 1,2,4-Triazolylverbindungen der allgemeinen Formel I, welches darin besteht, daß man
- a) Verbindungen der allgemeinen Formel II



5      worin  $\text{R}^2$ , X und Y die oben aufgeführten Bedeutungen haben und  $\text{L}^1$  und  $\text{L}^2$  gleich oder verschieden sind und für nucleophil verdrängbare Abgangsgruppen stehen, mit einer Verbindung der Formel III

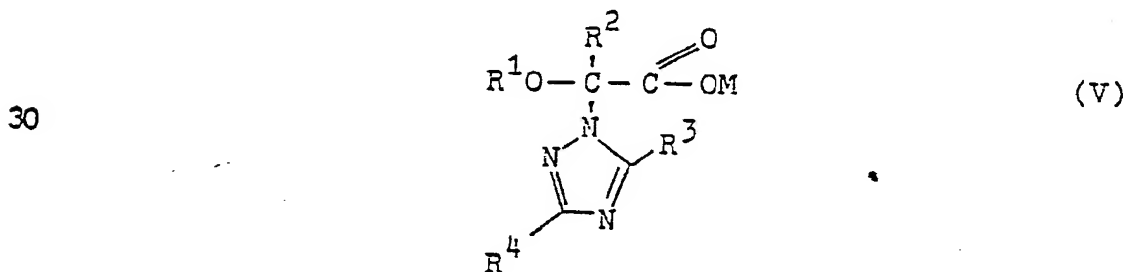


worin  $\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat, oder deren Salzen und einer Verbindung der Formel IV



20      worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder deren Salzen gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder einer anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ\text{C}$  umgesetzt, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers oder

25      b) Verbindungen der Formel V



35      worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeu-

tungen haben und M für Wasserstoff, ein Äquivalent eines Metallkations oder ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht, mit einer Verbindung der Formel VI

5

HY

(VI)

worin Y die oben angegebene Bedeutung hat, nach oder unter gleichzeitiger Zugabe von Reagentien, die zur Derivatisierung von Säuren geeignet sind, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder von anorganischen oder organischen Basen bei Temperaturen zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+160^{\circ}\text{C}$  gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen danach gegebenenfalls schwefelt oder

10

15

c) eine Verbindung der Formel V mit einer Verbindung der Formel VII

20

 $\text{L}^3\text{Y}$ 

(VII)

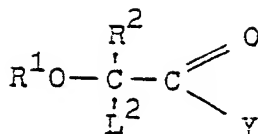
worin Y die oben angegebene Bedeutung hat und  $\text{L}^3$  für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder Säure-bindender Mittel bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $+180^{\circ}\text{C}$  gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und diese Verbindungen gegebenenfalls anschließend schwefelt oder

25

30

d) Verbindungen der Formel VIII

35



(VIII),

5

worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Y und  $\text{L}^2$  die oben genannte Bedeutung besitzen mit einem Triazol der Formel IV gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder einer anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $180^\circ\text{C}$  gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls anschließend schwefelt

10

und - falls gewünscht - die gemäß a) bis d) erhaltenen Verbindungen in ihre für Pflanzen verträglichen Salze und Metallkomplexe überführt.

15

Für die in den Verfahren a) und d) erwähnten nucleophil verdrängbaren Abgangsgruppen  $\text{L}^1$  und  $\text{L}^2$  seien beispielsweise genannt: Halogen, wie Chlor, Brom oder Jod; Hydrogensulfat; Hydrogensulfonat; gegebenenfalls substituierte Alkylsulfonyloxy-, Arylsulfonyloxy-, Alkylsulfat-, Phenoxy-, Phenylthio-, Oxonium-, Sulfonium- oder Ammonium-Reste. Geeignete anorganische oder organische Basen, die gegebenenfalls auch als Säure-bindende Mittel in die Reaktion a) eingesetzt werden können, sind beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Alkalicarbonate wie Kalium- oder Natriumcarbonat, Alkalihydride wie Natriumhydrid, Alkali- oder Erdalkalialkoholate wie Natriummethylat, Magnesiummethylat oder Natriumisopropylat oder tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylpiperidin oder Pyridin, Azole wie 1,2,4-Triazol oder Imidazol. Es können aber auch andere übliche Basen verwendet werden.

20

25

30

35

Geeignete Salze der Verbindungen der Formel III und IV sind beispielsweise deren Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze.

- 5 Zu den bevorzugten Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln gehören Halogenkohlenwasserstoffe wie beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Petrolether, Benzol, Toluol oder Xylol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder n-Butanol, Ester wie Essigsäureethylester, Amide wie Dimethylformamid, Nitrile wie Acetonitril, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan oder entsprechende Gemische.
- 10 Zweckmäßigerweise verwendet man das Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel in einer Menge von 100 bis 2.000 Gew.%, vorzugsweise 100 bis 1.000 Gew.%, bezogen auf die Einsatzstoffe II bzw. III.
- 15
- 20 Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metallhalogenide wie Natriumbromid oder Kaliumiodid, Kronenether, quartäre Ammoniumverbindungen wie Tetrabutylammoniumiodid oder Säuren oder Kombinationen dieser Reaktionsbeschleuniger in Frage.
- 25 Die erfindungsgemäße Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 40 und 150°C in einem Zeitraum von 1 bis 60 Stunden durchgeführt, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich.
- 30 Man verfährt im allgemeinen so, daß man auf 1 Mol der Verbindung II jeweils 0,5 bis 2 Mol der Einsatzstoffe III und IV, vorzugsweise 0,9 bis 1,3 Mol von III und IV sowie 1

bis 4 Mol, bevorzugt 1,8 bis 2,3 Mol Base und gegebenenfalls 0,01 bis 0,1 Mol des Reaktionsbeschleunigers einsetzt.

- 5 In einer bevorzugten Form des erfindungsgemäßen Verfahrens a) vermischt man die Ausgangsstoffe III und IV in beliebiger Reihenfolge mit einer Base und einem Verdünnungsmittel, gibt dann den Einsatzstoff II und gegebenenfalls einen Reaktionsbeschleuniger zu und hält das Reaktionsgemisch für 0,5 bis 120, vorzugsweise 1 bis 60 Stunden, bei der Reaktionstemperatur, die zwischen 40 und 150°C liegen kann.

- 15 Zur Isolierung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird gegebenenfalls das Verdünnungsmittel entfernt, der Rückstand in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen und mit Wasser gewaschen, um überschüssige Base sowie nicht umgesetzte Ausgangsstoffe der Formeln III und IV zu entfernen. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Produkte bedürfen im allgemeinen keiner weiteren Reinigung, können aber nötigenfalls nach bekannten Methoden wie Umkristallisation, Extraktion oder Chromatographie weiter gereinigt werden.

- 25 Von den bekannten Reagentien, die zur Derivatisierung von Säuren für das Verfahren b) geeignet sind, seien hier - ohne damit die Erfindung einzuschränken - beispielhaft die folgenden genannt: Protonen- oder Lewissäuren, anorganische oder organische Säurehalogenide wie Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid oder Chlorkohlensäure-  
30 ester wie der Ethyl-, tert-Butyl- oder Benzylester, Anhydride wie Keten, Diimide wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid oder Carbonyl- oder Sulfonyldiazole wie Carbonyldiimidazol, Carbonylditriazol, Sulfonyldiimidazol oder Sulfonyldi-  
35 triazol.

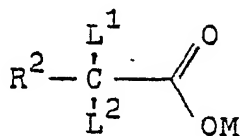
Für das Verfahren c) eignen sich besonders solche Verbindungen der Formel VII in denen L<sup>3</sup> für eine nucleophil verdrängbare Austrittsgruppe wie beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom oder Jod, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylsulfonyloxygruppe wie ein Mesyloxy-, Trifluormethylsulfonyloxy-, Brosyloxy- oder Tosyloxyrest, Alkylsulfat wie Methylsulfat oder die Diazogruppe steht.

Als bevorzugte Lösungs- oder Verdünnungsmittel und als vorzugsweise einsetzbare Säure-bindende Mittel für die Verfahren b), c) und d) kommen die beim Verfahren a) aufgeführten Verbindungen in Betracht.

Die Durchführung der allgemein beschriebenen Umsetzungen gemäß Verfahren b), c) und d) sowie die Isolierung der erfindungsgemäßen Stoffe erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. Houben-Weyl, Bd. 8, S. 508 ff und S. 653 ff, Stuttgart (1952) und Bd. 15, 2 Stuttgart (1974)).

Zur Herstellung der Thionderivate - X = S in der allgemeinen Formel I - können alle bekannten Methoden der Schwefelung wie beispielsweise die Umsetzung mit P<sub>4</sub> S<sub>10</sub> oder mit Dialkoxy-dithiophosphorsäuren herangezogen werden (vgl. Houben-Weyl, Bd. 8, S. 672 Stuttgart 1952 und Bd. 9, S. 745 ff Stuttgart 1955; Bull. Soc. Chim. Belg. 86 (1977), 321).

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel V können hergestellt werden, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel X



(X)

Worin  $R^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$  und M die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einer Hydroxyverbindung der allgemeinen Formel III

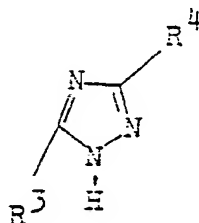
5



(III)

worin  $R^1$  die oben beschriebene Bedeutung hat, oder deren Salzen und einem Triazol der allgemeinen Formel IV,

10



(IV)

15 worin  $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder dessen Salz gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und/oder Säure-bindender Mittel bei Temperaturen zwischen 0 und 180°C umgesetzt, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers.

20

Die Darstellung der Ausgangsstoffe der Formel VIII kann nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Halogenierung von entsprechenden Aryl- bzw. Heteroaryloxyalkansäurederivaten (vgl. hierzu DE-OS 18 08 034) erfolgen.

25

Die Verbindungen der Formel I besitzen ein oder mehrere chirale Zentren; reine Isomere können aus den bei der Synthese anfallenden Gemischen nach bekannten Verfahren erhalten werden.

30

Es können sowohl die reinen Isomere wie auch die Gemische verwendet werden.

35

Die folgenden Beispiele schildern die Herstellung der neuen Substanzen.

Herstellung von Ausgangsstoffen

- a) Zu 81,5 Teilen 2,4-Dichlorphenol und 34,5 Teilen 1,2,4-Triazol in 300 Teilen Ethanol gab man 90 Teile einer technischen Natriummethylatlösung (30 Teile Natriummethylat in 100 Teilen methanolischer Lösung) und fügte nach kurzem Rühren 109 Teile Dibromessigsäure zu. Nach 14-stündigem Kochen bei Rückflußtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in ca. 1.000 Teilen Wasser aufgenommen. Unter Kühlen wurde mit konzentrierter Salzsäure bis pH 1 angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Isopropanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 121 Teile 2-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure vom Schmelzpunkt 211 bis 213°C (Zersetzung).
- b) Zu 1080 Teilen einer technischen Natriummethylatlösung in Methanol (30 Teile Natriummethylat in 100 Teilen Lösung) gab man 771 Teile 4-Chlorphenol und 414 Teile 1,2,4-Triazol. Nach kurzem Nachrühren ließ man 774 Teile Dichloressigsäure zulaufen, wobei die Temperatur auf ca. 60°C anstieg. Man destillierte nun das Methanol ab und ließ gleichzeitig Isopropanol so nachlaufen, daß das Reaktionsgemisch ohne Schwierigkeiten gerührt werden konnte. Hatte die Innentemperatur 80°C erreicht, kochte man 10 Stunden weiter, destillierte dann das Lösungsmittel ab, setzte Eiswasser zu und säuerte mit konzentrierter Salzsäure an. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Isopropanol nachgewaschen und getrocknet. Man erhielt so 676 Teile (58 % der Theorie) 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure vom Schmelzpunkt 205 bis 207°C (Zersetzung).

- c) Zu einer Lösung von 23 Teilen Natrium in 600 Teilen Isopropanol gab man 94 Teile Phenol und 70 Teile 1,2,4-Triazol. Danach setzte man 129 Teile Dichlor-essigsäure und 1 Teil Natriumiodid zu und kochte die Reaktionsmischung 5 Stunden unter Rückfluß. Dann wurde das Verdünnungsmittel abgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Isopropanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt so 142 Teile (66 % der Theorie) 2-Phenoxy-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure vom Schmelzpunkt 180 bis 183°C (Zersetzung).

#### Herstellung der Endprodukte

##### Beispiel 1

- Zu 115 Teilen Imidazol in 1 000 Teilen Tetrahydrofuran wurden unter Kühlen bei Raumtemperatur 50 Teile Thionylchlorid getropft. Man rührte 1 Stunde bei Raumtemperatur nach und saugte vom Niederschlag ab. Das Filtrat wurde zu einer Suspension von 110 Teilen 2-(1',2',4'-Triazol-1'-yl)-2-(2',4'-dichlorphenoxy)-essigsäure in 400 Teilen Tetrahydrofuran getropft. Man rührte 3 Stunden bei Raumtemperatur nach, trug dann portionsweise 85 Teile N-(2-Aminophenyl)-N'-methoxycarbonyl-thioharnstoff ein und rührte 2 1/2 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach dem Einengen goß man die Reaktionsmischung in Wasser ein; der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und mit kaltem Essigester ausgerührt. Man erhielt so 140 Teile N-{2-[2'-(1'',2'',4''-Triazol-1''-yl)-2'-(2'',4''-dichlorphenoxy)-acetyl]-aminophenyl}-N'-methoxycarbonyl-thioharnstoff vom Schmelzpunkt 139 bis 142°C (Zersetzung).

Beispiel 2

- 25 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-  
-essigsäure wurden in 100 Teile Methylenchlorid gegeben  
5 und mit 0,5 Teilen Dimethylformamid und 15 Teilen Triethyl-  
amin versetzt. Zu dem auf  $-10^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Reaktionsge-  
misch wurden unter Rühren 15 Teile Thionylchlorid ge-  
tropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtem-  
peratur nachgerührt. Dann wurde eine Lösung von 12 Teilen  
10 Triethylamin und 12 Teilen Anilin in 20 Teilen Methylen-  
chlorid unter Kühlung bei  $+10^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Anschließend  
wurde 1 Stunde lang auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach  
dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Methy-  
lenchlorid gewaschen und die organische Phase eingeengt.  
15 Nach Filtration des verbleibenden Öls über Kieselgel mit  
Methylenchlorid als Elutionsmittel wurden 18 Teile eines  
einheitlichen Öls erhalten, das nach dem Stehen über Nacht  
unter Ether kristallisierte.
- 20 Man erhielt 15 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-tri-  
azol-1'-yl)-essigsäureanilid vom Schmelzpunkt  $134$  bis  
 $136^{\circ}\text{C}$ .

Beispiel 3

- 25 In 150 Teilen Tetrahydrofuran wurden 23 Teile 2-(4'-Phe-  
nylphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure suspen-  
diert und portionsweise mit 13 Teilen N,N'-Carbonyldiimi-  
dazol versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtempera-  
30 tur wurde eine Lösung von 9 Teilen 4-Fluoranilin in 20 Teil-  
en Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 12-stündigem Rühren  
wurde das Reaktionsgemisch in 1.000 Teile Eiswasser einge-  
rührt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und ge-  
trocknet.

So wurden 26 Teile 2-(4'-Phenylphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure-p-fluoranilid vom Schmelzpunkt 92 bis 96°C erhalten.

#### 5 Beispiel 4

10 Zu 28,8 Teilen 2-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure in 100 Teilen Tetrahydrofuran wurden 11,1 Teile Triethylamin und dann 12 Teile Trimethylsilylchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden lang bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und das Filtrat eingengt und destilliert.

15 Bei 160°C und 0,1 mbar gingen 6 Teile 2-(2',4'-Dichlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäuretrimethylsilyl-ether über.

#### Beispiel 5

20

38 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure wurden in 150 Teilen Tetrahydrofuran suspendiert und portionsweise mit 24 Teilen N,N'-Carbonyldiimidazol versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde 25 eine Lösung von 28 Teilen 4-Chlorthiophenol in 100 Teilen Tetrahydrofuran zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde es in ca. 1.000 Teilen Eiswasser eingerührt und 3 mal mit 200 Teilen Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingengt. Das verbleibende Öl kristallisierte bei Zugabe von 100 Teilen Diisopropylether. 30

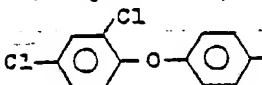
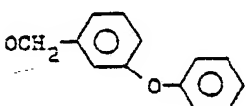
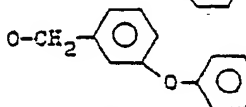
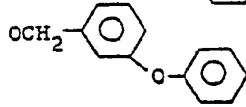
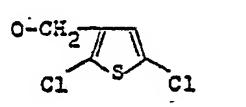
Man erhielt so 37 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-essigsäure-(4'-chlorphenylthio)-ester vom 35 Schmelzpunkt 130 bis 132°C.

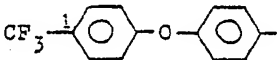
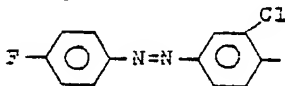
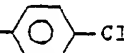
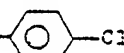

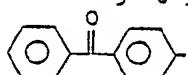


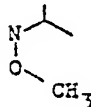
Beispiel 6

38 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-  
-essigsäure wurden in 150 Teilen Tetrahydrofuran suspen-  
diert und portionsweise mit 24 Teilen Carbonyldiimidazol  
versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur  
wurden 25,8 Teile O-Methyl-N-cyclohexylhydroxylamin - ge-  
löst in 50 Teilen Tetrahydrofuran - zugetropft. Nach dem  
Rühren über Nacht wurde das Reaktionsgemisch in 1 000 Tei-  
le Eiswasser eingerührt und das abgeschiedene Öl abge-  
trennt. Nach Filtration über Kieselgel erhielt man  
10,5 Teile 2-(4'-Chlorphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-  
-yl)-essigsäure-N-cyclohexyl-o-methylhydroxylamid vom  
Schmelzpunkt 103 bis 104°C.

Analog lassen sich beispielsweise folgende Verbindungen  
herstellen (Temperaturen sind in °C angegeben):

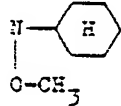
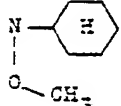
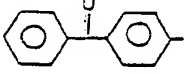
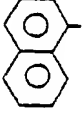
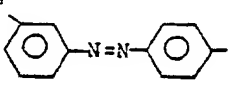
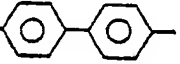
Tabelle


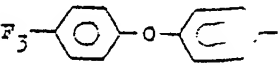
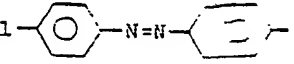
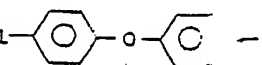
	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Fp/n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
5	7	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	58- 62
	8	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
	9	2,4,5-TriCl-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -	H	H	H	O	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	140
	10	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	91- 94
	11	2,4-DiBr-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	
10	12	2-Br-4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	
	13	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	60- 63
	14	2,4-DiCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	
	15	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81
	16		H	H	H	O	O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
15	17	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	O-CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55- 58
	18	2-Cl-4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	19	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Harz
	20	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	21	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	OCH <sub>2</sub> -4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	22	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	OCH <sub>2</sub> -2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	
	23	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	OCH <sub>2</sub> -2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	39- 91
	24	3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -4Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85
20	25	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O		81
	26	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O		72- 75
25	27	3-CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O		
	28	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O		81

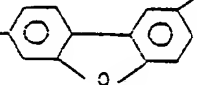
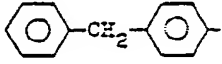
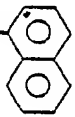
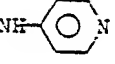
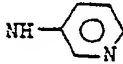
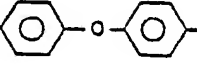
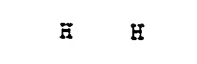

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Fp/n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
5	29	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub>	H	H	O	OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
	30		H	H	H	O	SCH <sub>3</sub>	
	31	4-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub>	H	H	O	SCH <sub>3</sub>	
	32	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90- 93
	33	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81
10	34	3-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	35	3,5-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	36	2,4,5-TriCl-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -	H	H	H	O	S-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	37	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	S-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	55- 58
	38	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	S-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
15	39		H	H	H	O	S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	40	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	S- 	
	41	3,5-DiCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	S- 	
	42	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	S- 	
	43	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-NH <sub>2</sub>	
20	44	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NHNH <sub>2</sub>	258
	45	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75- 77
	46	2,4-DiCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	47		H	H	H	O		
25	48	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O		
	49	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H	H	H	O		

30

35

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Fp/n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
5	50	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O		103-104
	51	2,4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O		92- 94
10	52		H	H	H	O	NH-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	53	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	112-115
15	54	2,4-DiCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	
	55	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	74- 82
	56	3-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
	57	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H	H	H	O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	58	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	S	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	59	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92- 95
20	60		H	H	H	O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	61	2,4-DiCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	H	H	O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	114-115
25	62		H	H	H	O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92- 98
	63	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	99-101
	64	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	65	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-3-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	102-105
	66	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80- 84
	67	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-3-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
30	68	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	138-142
	69	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81
	70	Cl- 	H	H	H	O	NH-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	



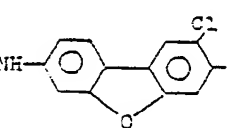
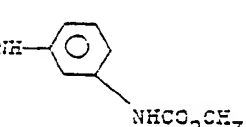
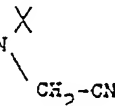
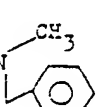

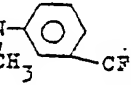
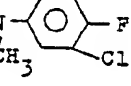

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	mp/n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
71	2,4,5-Trichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	136-140
5 72	2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	139-142
73		H	H	H	O	NH-3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
74	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H	H	H	O	NH-3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
75	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	146-149
10 76	2-Br-4Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
77	3-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
78	2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-2,4-DiF-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	122-124
79	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-3,4-DiF-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	
80	3,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3,4-DiF-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	
81	2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3Cl-4F-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	
82	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub>	H	H	O	NH-3Cl-4F-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	
15 83	2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3,5-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	170-173
84	3-CHF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-3,5-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	
85		H	H	H	O	NH-2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	
86	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-2-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
87	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H	H	H	O	NH-2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
20 88		H	H	H	O	NH-2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
89	2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-2-1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90- 94
90	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-3-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	153-158
25 91		H	H	H	O	NH-3-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
92	2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	154-155
93	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-4-1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
94	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	121-124
95	4-tert-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
30 96	2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	115-122

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Sp/20
5	97	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	98	2,4-DiCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	99	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	121-122
	100	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub>	H	H	O	NH-4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	101	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H	H	H	O	NH-4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	102	3-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-3-CH <sub>3</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	103	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-3-CH <sub>3</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	138-144
10	104	Cl- 	H	H	H	O	NH-4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
15	105	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81
	106	3-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	S	N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	107	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N(CH <sub>3</sub> )-4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	125-127
	108	2,4-DiCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub>	H	H	O	N(CH <sub>3</sub> )-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	109	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72- 75
	110	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	111	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,5652
20	112		H	H	H	O	N(CN)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	113	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	N(CN)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	114	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N(CN)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	115	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH- 	144-146
25	116	3-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH- 	
	117	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH- 	152-153
	118	Cl-  -O- 	H	H	H	O	-N 	

30










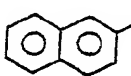


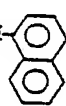
35


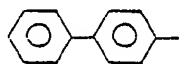
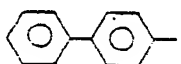




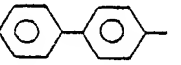
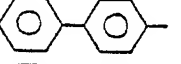
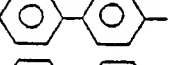
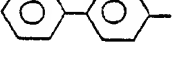
0010298

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Fp/m <sub>20</sub> <sup>20</sup>
5	119 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH- 	125-128
	120 4-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH- 	
10	121 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH- 	95-103
	122 2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH- 	173-183
15	123 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N- 	85- 90
	124 2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	N- 	106-108
25	125 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH- 	152-156
	126 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N- 	1,526
	127 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N- 	1,530
	128 4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N- 	102-110

30

35

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Fp/n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
5	129	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	145-148
	130	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H	H	H	O	NH-4F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	130-132
	131	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	N-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> 	76- 77
10	132	3,5-DiCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	101-103
	133	 -CH <sub>2</sub> - 	H	H	H	O	NH-4F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94- 96
	134	4-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-4F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	123-125
	135	2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	N-2,4-DiCl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	109-111
	136	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub>	1,529.
15	137	 - 	H	H	H	O	NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120-123
	138	 - 	CH <sub>3</sub>	H	H	O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	139	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74- 76
20	140	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N(CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1,5280
	141	 - 	H	H	H	O	NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110-113
	142	2,4,5-TrCl-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -	H	H	H	O	NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C≡CH	176-185
25	143		H	H	H	O	NH-4F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
	144	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	NH-4F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	127-135
	145	 - 	H	H	H	O	NH- 	105-111

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Tp/n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
5	146 2,4,5-Trichl-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	H	H	O	NHCH <sub>2</sub> - 	168-172
	147 	H	H	H	O	NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	158-163
10	148 	H	H	H	O	N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69- 74
	149 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	H	O	N-CH <sub>3</sub> 	1,532
	150 2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	N-CH <sub>3</sub> 	90- 92
15	151 2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 	112-114
	152 2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NHCH <sub>2</sub> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	63- 68
20	153 2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH- 	103-106
	154 2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>	102-103
	155 2,4-Dichl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NH-CH <sub>2</sub> -2Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	102-105
	156 3-tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	H	O	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	103-106
25	157 	H	H	H	O	NH-4Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120-125
	158 	H	H	H	O	NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71- 76
	159 	H	H	H	O	N(CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	49- 54
30	160 	H	H	H	O	NH-3CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120-125

Die Herstellung der Metallkomplexe wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel 161

5  
17 Teile 2-(4'-Phenylphenoxy)-2-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-  
-essigsäure-4-fluoranilid wurden in 200 Teilen Ethanol bei  
35°C gelöst und mit einer Lösung von 14 Teilen Kupfer-II-  
-chlorid in 100 Teilen Ethanol versetzt. Nach zweistündi-  
10 gem Rühren wurde auf 15°C abgekühlt und der ausgefallene  
Niederschlag abgesaugt.

Es wurden 13 Teile Bis- 2-(4'-phenylphenoxy)-2-(1',2',4'-tri-  
azol-1'-yl)-essigsäure-4-fluoranilid -kupfer-II-chlorid vom  
15 Schmelzpunkt 176 bis 180°C erhalten.

Analog lassen sich auch die übrigen Verbindungen in ihre Me-  
tallkomplexe überführen.

20

25

30

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und ihre Salze und Metallkomplexverbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen.

Unter Kulturpflanzen sind in diesem Zusammenhang insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, sowie Gemüse wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse zu verstehen.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,  
Erysiphe cichoriacearum (echter Mehltau) an Kürbisgewächsen,

Podosphaera leucotricha an Äpfeln,

Uncinula necator an Reben,

Erysiphe polygoni an Bohnen,

Sphaerotheca pannosa an Rosen,

Puccinia-Arten an Getreide,

Rhizoctonia solani an Baumwolle sowie

Helminthosporiumarten an Getreide,

Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,

Rhynchosporium secalis an Getreide,

Venturia inaequalis (Apfelschorf).

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Die erfindungsgemäßen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen - Fettalkohol - Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90.

Die Aufwandmengen liegen nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 3, vorzugsweise jedoch zwischen 0,01 und 1 kg Wirkstoff pro Hektar.

- 5 Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

10 Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 13 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

15 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 32 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol  
20 Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

25 III. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 117 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht.

Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

5

IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 140 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

10

15

V. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 144 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

20

25

VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 89 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

30

VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 28 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Pa-

35

raffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

5

VIII. 40 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit 100.000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,04 Gew.% Wirkstoff enthält.

10

IX. 20 Teile der Verbindung des Beispiels 3 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

15

20

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

25

30

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

35

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

- Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
- 5 Ferridimethyldithiocarbamat,  
Zinkdimethyldithiocarbamat,  
Manganethylenbisdithiocarbamat,  
Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat,  
Zinkethylenbisdithiocarbamat,
- 10 Tetramethylthiuramdisulfide,  
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)  
und  
N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,  
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
- 15 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und  
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;
- Nitroderivate, wie
- 20 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,  
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,  
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;
- heterocyclische Strukturen, wie
- 25 N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,  
N-Trichlormethylthio-phthalimid,  
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,  
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,  
O,O-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat,
- 30 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-  
-triazol,  
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,  
2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,  
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,
- 35

001029E

- 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethyl-  
ester,  
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,  
2-Rhodanmethylthio-benzthiazol,  
5 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon,  
Pyridin-2-thio-1-oxid,  
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,  
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin-4,4-di-  
oxid,  
10 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin,  
2-(Furyl-(2))-benzimidazol,  
Piperazin-1,4-diyl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-form-  
amid),  
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,  
15 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,  
Bis-(p-Chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,  
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,  
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
20 und verschiedene Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat,  
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyäthyl)-glu-  
tarimid,  
Hexachlorbenzol,  
25 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-  
säurediamid,  
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,  
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid,  
2-Methyl-benzoesäure-anilid,  
30 2-Jod-benzoesäure-anilid,  
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloräthan,  
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,  
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze.

- DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,  
DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-  
thylester,  
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,  
5 1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on,  
1-(1',2',4'-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-ol,  
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,  
10 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazolylharnstoff.

- Das folgende Beispiel A zeigt die biologische Wirkung der  
15 neuen Substanzen. Als Vergleichsstubstanz diente der aus der DE-OS 26 38 470 bekannte 2-Phenyl-2-(1',2',4'-triazol-1'yl)-essigsäure-t-butylester (N).

#### Beispiel A

- 20 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Caribo" werden mit wässrigen Emulsionen aus 80 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und zwei Tage nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit  
25 Oldien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend in einer Vegetationshalle bei Temperaturen zwischen 18 und 24°C aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der  
30 Mehltaupilzentwicklung ermittelt.

0010288

	Substanz des Beispiels	Befall der Blätter nach Spritzung mit ..... %-iger Wirkstoffbrühe		
		0,025	0,012	0,006
	1	0	1	1
5	2	0	0	0
	3	0	0	0
	6	0	0	2
	10	0	2	3
	51	1	2	2
10	53	0	0	2
	59	0	0	2
	61	1	1	2
	62	0	0	0
	63	0	0	0
15	78	0	1	2
	89	0	0	2-3
	94	0	0	1
	96	0	2	2-3
	107	0	0	2
20	109	0	0	0
	115	0	0	2
	121	0	0	0
	124	0	1	2
	125	0	0	0
25	126	0	0	3
	127	0	0	0
	128	0	0	0
	131	0	0	0
	136	1	1	1
30	137	0	0	0
	139	0	0	0
	140	0	0	0
	141	0	0	2
	144	0	0	0
35	145	0	0	0

0010298

BASF Aktiengesellschaft

- 38 -

O.Z. 0050/033475

Substanz des Beispiels		Befall der Blätter nach Spritzung mit ..... %-iger Wirkstoffbrühe		
		0,025	0,012	0,006
5	146	0	0	0
	147	0	0	0
	148	0	0	0
	149	0	0	2-3
	150	0	0	1
10	151	0	1	1
	154	0	0	0
	155	0	0	0
	156	0	2	2
	157	0	0	2
15	158	0	0	0
	159	0	0	0
	160	0	0	1
	161	0	0	0
	N	2	3	4
20	Kontrolle (unbehandelt)	5		

0 = kein Pilzwachstum,

25 abgestuft bis 5 = Blätter total befallen

30

35

Beispiel B

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenpflanzen werden mit Sporen des Weizenbraunrostes (*Puccinia recondita*)

- 5 künstlich infiziert und 48 Stunden lang bei 20 bis 25°C in einer wasserdampfgesättigten Kammer aufgestellt. Danach werden die Pflanzen mit wässrigen Spritzbrühen, die in dem Wasser gelöst oder emulgiert eine Mischung aus 80 % des zu prüfenden Wirkstoffes und 20 % Natriumligninsulfonat enthalten, besprüht und im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und bei 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung beurteilt.

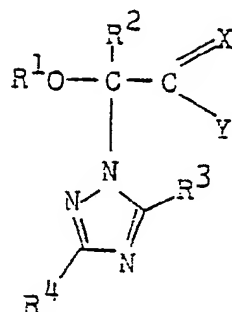
15	Substanz des Beispiels	Befall der Blätter nach Spritzung mit ..... %-iger Wirkstoffbrühe		
		0,025	0,012	0,006
20	3	0	0	0
	145	0	0	1
	147	0	0	0
	148	0	0	1
	157	0	0	0
	159	0	0	1
	161	0	0	1
25	Kontrolle (unbehandelt)	5		

0 = kein Pilzwachstum,

30 abgestuft bis 5 = Blätter total befallen

Patentansprüche

1. 1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindungen der allgemeinen Formel I



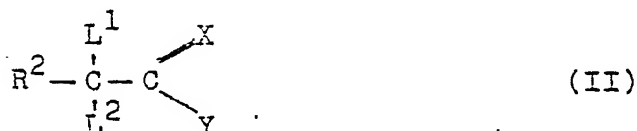
(I)

in welcher

- 15  $\text{R}^1$  einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest,
- $\text{R}^2$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Heteroarylrest,
- 20  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro oder einen Niedrigalkylrest,
- $\text{X}$  Sauerstoff oder Schwefel und
- 25  $\text{Y}$   $\text{OR}^5$ ,  $\text{SR}^6$  oder  $\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^7 \\ \text{R}^8 \end{array}$  darstellen, worin
- $\text{R}^5$  eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkenyl-, Arylalkyl-, Heteroaryl- oder Heteroarylalkylgruppe, eine Trialkylsilylgruppe oder eine substituierte Alkyl- oder Cycloalkylgruppe
- 30  $\text{R}^6$  eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Heteroaryl-, oder eine
- 35 Heteroarylalkylgruppe,

$R^7$  Wasserstoff oder die für  $R^6$  stehenden Gruppen,  
 $R^8$  eine gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Alki-  
 nyl-, Cycloalkyl, Cycloalkenyl-, Aryl-, Arylalkyl-,  
 Heteroaryl- oder Heteroarylalkylgruppe, eine sub-  
 5 stituierte Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe oder  
 einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkoxy-  
 oder Alkylthioest, eine Cyano- oder Cyanoalkyl-  
 gruppe oder  $NR^9R^{10}$ , worin  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig  
 10 voneinander für Wasserstoff oder für einen gege-  
 benenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest  
 stehen, und  $R^7$  und  $R^8$  zusammen mit dem benachbar-  
 ten Stickstoff auch ein gegebenenfalls substitu-  
 iertes Ringsystem, das eine oder mehrere Doppel-  
 bindungen enthalten und zusätzlich durch ein oder  
 15 mehrere Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff  
 oder Schwefel unterbrochen sein kann,  
 bedeuten, sowie deren für Pflanzen verträgliche Salze und  
 Metallkomplexe.

- 20 2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß An-  
 spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 a) Verbindungen der Formel II

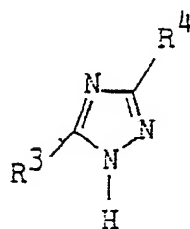


25 worin  $R^2$ , X und Y die in Anspruch 1 aufgeführten  
 Bedeutungen haben und  $L^1$  und  $L^2$  gleich oder ver-  
 30 schieden sind und für nucleophil verdrängbare Ab-  
 gangsguppen stehen, mit einer Verbindung der  
 Formel III



(III)

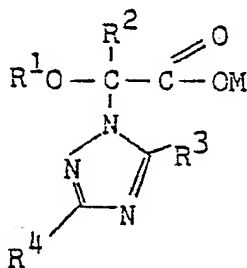
5 worin  $R^1$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, oder deren Salzen und einer Verbindung der Formel IV



(IV)

15 worin  $R^3$  und  $R^4$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, oder deren Salzen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder einer anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen 0 und 180°C umgesetzt, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers oder

20 b) Verbindungen der Formel V



(V)

30 worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und M für Wasserstoff, ein Äquivalent eines Metallkations oder ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht, mit einer Verbindung der Formel VI

35

001029E

HY

(VI)

worin Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, nach oder unter gleichzeitiger Zugabe von Reagentien, die zur Derivatisierung von Säuren geeignet sind, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder von anorganischen oder organischen Basen bei Temperaturen zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+180^{\circ}\text{C}$  gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen danach gegebenenfalls schwefelt oder

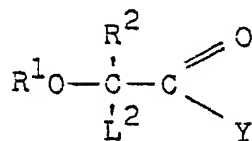
- c) eine Verbindung der Formel V mit einer Verbindung der Formel VII



(VII)

worin Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und  $\text{L}^3$  für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder Säure-bindender Mittel bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $+180^{\circ}\text{C}$  gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und diese Verbindungen gegebenenfalls anschließend schwefelt oder

- d) Verbindungen der Formel VIII



(VIII),

- 5 worin  $R^1$ ,  $R^2$ , Y und  $L^2$  die oben genannte Bedeutung besitzen mit einem Triazol der Formel IV gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und/oder einer anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $180^\circ\text{C}$  gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionsbeschleunigers umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls anschließend schwefelt
- 10 und - falls gewünscht - die gemäß a) bis d) erhaltenen Verbindungen in ihre für Pflanzen verträglichen Salze und Metallkomplexe überführt.
- 15 3. Fungizid enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1.
4. Fungizid enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 und einen festen oder flüssigen Trägerstoff.
- 20 5. Verfahren zur Bekämpfung von Fungi, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine 1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindung gemäß Anspruch 1 auf diese einwirken läßt.
- 25 6. Verfahren zur Herstellung von Fungiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,2,4-Triazol-1-yl-Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 mit festen oder flüssigen Trägerstoffen mischt.
- 30 7. Verfahren zur vorbeugenden Bekämpfung von Fungi, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Fungizid gemäß Anspruch 1 auf durch Fungi-Befall bedrohte Flächen, Pflanzen oder Saatgüter einwirken läßt.
- 35

3. Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

2-(1',2',4'-Triazol-1'-yl)-2-(4'-chlorphenoxy)-essigsäureanilid,

5

2-(1',2',4'-Triazol-1'-yl)-2-(4'-phenylphenoxy)-essigsäure-p-fluoranilid,

10

2-(1',2',4'-Triazol-1'-yl)-2-(4'(3"-fluorphenylazo)-phenoxy)-essigsäureanilid,

2-(1',2',4'-Triazolyl-1'-yl)-2-(4'-chlorphenoxy)-essigsäure- $\alpha$ -naphthylamid.

15 9. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, hergestellt nach Anspruch 2.

10. Fungizid, enthaltend eine Verbindung gemäß Anspruch 8.

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79104020.7

0010298

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. <sup>7</sup> ) 3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	CH - A - 568 712 (BAYER) + Patentansprüche + --	1-10	C 07 D 249/08 A 01 N 43/64
	DE - A1 - 2 552 967 (BAYER) + Patentansprüche + --	1,3-10	
	DE - A1 - 2 535 332 (BAYER) + Patentansprüche + --	1,3-10	
	US - A - 3 912 752 (MEISER) + Patentansprüche + --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>8</sup> ) 3
	DE - A1 - 2 713 777 (BAYER) + Patentansprüche + --	1,2	C 07 D 249/00 A 01 N 43/00
	DD - A - 117 460 (BAYER) + Patentansprüche + ----	1,2	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	WIEN	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		21-12-1979	HAMMER